

Rec'd PCT/PTC 07 FEB 2005
#2

PCT/JP 03/10114

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 5 5 5 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 5 5 5 0]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社神戸製鋼所

REC'D 26 SEP 2003

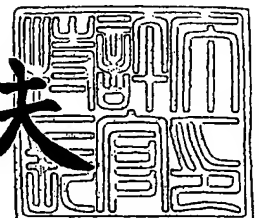
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31780

【提出日】 平成15年 4月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/44

【発明の名称】 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材およびその製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 玉垣 浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 小原 利光

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216719

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造する方法であって、アルミナの成膜工程前に下記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜を形成した後、その表面を酸化処理し、その後にアルミナ皮膜を形成することを特徴とする α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

（a）純金属または合金からなる皮膜

（b）窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜

（c）化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

【請求項 2】 前記酸化処理は、真空チャンバ内の酸化性ガス雰囲気下で基材温度を 650～800℃に保持して行う請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成された被覆部材であって、基材表面には、下記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜が中間層として形成されると共に、該中間層の表面側に酸化物含有層および α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が順次形成されていることを特徴とする α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材。

（a）純金属または合金からなる被膜

（b）窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜

（c）化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

【請求項 4】 基材上に、下記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜を中間層として形成する工程、該中間層表面を酸化処理する工程、次いで α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一成膜装置内で順次実施することを特徴とする α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材の製造

方法。

- (a) 純金属または合金からなる皮膜
- (b) 窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜
- (c) 化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

【請求項5】 基材上に下地皮膜を形成する工程、該下地皮膜表面に下記 (a) ~ (c) の少なくともいずれかの皮膜を中間層として形成する工程、該中間層表面を酸化処理する工程、次いで α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一成膜装置内で順次実施することを特徴とする α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜で被覆された部材の製造方法。

- (a) 純金属または合金からなる皮膜
- (b) 窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜
- (c) 化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、切削工具、摺動部材、金型の如き耐摩耗部材に適用されるアルミナ皮膜に関するものであり、殊に耐摩耗性および耐熱性に優れたアルミナ皮膜を製造することのできる有用な方法、およびアルミナ皮膜を被覆した被覆部材、並びにこうしたアルミナ被覆部材を製造するための有用な方法に関するものである。尚、本発明の対象となるアルミナ皮膜は、上記した様々な用途に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

【0002】

【従来の技術】

一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材等においては、高速度鋼や超硬合金等の基材表面に、物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の気相成長法で、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒化物等の硬質皮膜を形成する方法が採用されている。

【0003】

特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が特性として要求されるので、該両特性を有するものとして、特にチタンアルミニウム窒化物（TiAlN）が、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として近年多く使用されている。このようにTiAlNが優れた特性を発揮するのは、皮膜に含まれたアルミニウムの作用により耐熱性が向上し、800℃程度の高温までは安定した耐摩耗性と耐熱性を維持できるからである。こうしたTiAlNとしては、TiとAlの組成比が異なる様々なものが使用されているが、その大半は、上記両特性を備えたTi:Alの原子比が50:50～25:75のものである。

【0004】

ところで、切削工具等の刃先は、切削時に1000℃以上の高温となる場合がある。このような条件下では、TiAlNのみでは十分な耐熱性が確保できないため、TiAlN膜を形成した上に、更に酸化アルミニウム（アルミナ）膜を形成して耐熱性を確保することが行われている（例えば、特許文献1）。

【0005】

アルミナは、温度によって様々な結晶構造をとるが、 α 型を除いていずれも熱的に準安定状態にある。しかし、切削工具の如く切削時における刃先の温度が、常温から1000℃以上に亘る広範囲で著しく変動する場合には、アルミナの結晶構造が変化し、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。ところが、CVD法を採用して基材温度を1000℃以上に高めることによって生成されるコランダム構造（ α 型結晶構造）のアルミナだけは、一旦形成されると、以後の温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。従って、切削工具等に耐熱性を付与するには、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を被覆することが有効な手段とされている。

【0006】

しかしながら、上述の通り α 型結晶構造のアルミナ（以下、「 α アルミナ」と呼ぶことがある）を形成するには、基材を1000℃以上にまで加熱しなければならないため、適用できる基材が限られる。基材の種類によっては、1000℃

以上の高温に曝されると軟質化し、耐摩耗性基材としての適性が失われる可能性が生じることになる。また、超硬合金のような高温用基材を用いた場合であっても、この様な高温に曝されると変形等の問題が生じる。しかも、耐摩耗性を発揮する膜として基材上に形成されたTiAlN膜等の硬質皮膜の実用温度域は800℃程度であり、1000℃以上の高温に曝されると、皮膜が変質し、耐摩耗性が劣化する恐れがある。

【0007】

この様な問題に対し、例えば特許文献2には、上記アルミナと同レベルの高硬度を有する $(Al, Cr)_2O_3$ 混合結晶が、500℃以下の低温度で得られたことが報告されている。しかしながら、被削材が鉄を主成分とするものである場合には、前記混合結晶皮膜の表面に存在するCrが、切削時に被削材中の鉄と化学反応を起こし易いため、皮膜の消耗が激しく寿命を縮める原因となる。

【0008】

一方、O.Zywitzki, G.Hoetzschiらは、非特許文献1で、高出力(11~17kW)のパルス電源を用いて反応性スパッタリングを行うことで、750℃以上で α 型結晶構造のアルミナ皮膜が形成されることを報告している。しかし、この方法で α 型結晶構造のアルミナを得るには、パルス電源の大型化が避けられない。

【0009】

上記の様な処理温度の問題を解決することを目的にして、例えば特許文献3には、格子定数が4.779Å以上5.000Å以下で、膜厚が少なくとも0.005μmであるコランダム構造の酸化物皮膜を下地層として、該下地層上に α 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成する方法が開示されている。

【0010】

また、硬質皮膜としてTi、CrおよびVよりなる群から選択される1種以上の元素とAlとの複合窒化皮膜を形成した上に、中間層としては $(Al_z, Cr_{1-z})N$ (但し、 z は $0 \leq z \leq 0.90$)からなる皮膜を形成し、さらにこの皮膜を酸化処理することによってコランダム構造の酸化物皮膜を形成した後、該酸化皮膜上に α 型結晶構造のアルミナを形成することが有用である旨示されている。

。

【0011】

この方法では、比較的低温の基板温度で結晶性の α アルミナが形成できるのであるが、中間層として皮膜を酸化処理を行った場合に特定の格子定数を有するコランダム構造の酸化物を形成できる窒化物皮膜に限定する必要があるという不都合がある。また、中間層がCrNに代表される安定な窒化物であるため、その安定性故に酸化工程に高温や長時間を有するという問題がある。

【0012】

【特許文献1】

特許第2742049号公報 特許請求の範囲等

【特許文献2】

特開平5-208326号公報 特許請求の範囲等

【特許文献3】

特開2002-53946号公報 特許請求の範囲等

【非特許文献1】

Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) p. 640-647。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、こうした状況の下でなされたものであって、その目的は、特定の格子定数構造を有する酸化物を形成する金属元素に中間層を限定することなく、且つ比較的低温で短時間に酸化工程を行うことが可能な、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造するための有用な方法、およびこうしたアルミナ皮膜を被覆した部材、並びに該アルミナ皮膜被覆部材を製造するために有用な方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決する為の手段】

本発明に係る α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法とは、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造する方法であって、アルミナの成膜工程前に下記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜を形成した後、その表面を酸化処理し、その後にアル

ミナ皮膜を形成する点に要旨を有するものである。

【0015】

- (a) 純金属または合金からなる皮膜
- (b) 窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜
- (c) 化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

この発明において、前記酸化処理は、真空チャンバ内の酸化性ガス雰囲気下で基材温度を650～800℃に保持して行うことが好ましい。

【0016】

一方、上記目的を達成し得た被覆部材とは、基材（基材上に予め下地皮膜が形成されたものを含む）上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成された被覆部材であって、基材表面には、上記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜が中間層として形成されると共に、該中間層の表面側に酸化物含有層および α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が順次形成されている点に要旨を有するものである。

【0017】

また、こうした被覆部材を製造するに当たっては、

- (1) 基材上に、上記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜を中間層として形成する工程、該中間層表面を酸化処理する工程、次いで α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一成膜装置内で順次実施すること、
- 或は（2）基材上に下地皮膜を形成する工程、該下地皮膜表面に上記（a）～（c）の少なくともいずれかの皮膜を中間層として形成する工程、該中間層表面を酸化処理する工程、次いで α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を形成する工程を、同一成膜装置内で順次実施することが有用である。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するために、アルミナ皮膜と基板との間に介在させる中間層について様々な角度から検討した。その結果、前述した様なCrN等の窒化物に替えて、下記（a）～（c）の少なくともいずれかを中間層として

形成してやれば、比較的短時間の酸化処理で α アルミナを主体とする皮膜形成が中間層上に形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】

- (a) 純金属または合金からなる皮膜
- (b) 窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜
- (c) 化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

本発明者らが、実験によって確認したところによると、中間層としてCrN等の窒化物を用い、酸化温度を750℃に設定し、0.75Paの酸素性ガス雰囲気中で酸化した場合には、酸化処理時間が20分では α アルミナが形成されたのに対して、5分程度では α アルミナと γ アルミナの混合皮膜となってしまったのである。これに対して、上記(a)～(c)の様な中間層を形成してその中間層の表面を酸化処理してやれば、5分程度の処理時間でその表面に酸化皮膜が十分に成長でき、更にその表面に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜が形成できたのである。

【0020】

上記の様な効果が発揮された理由については、その全てを解明し得た訳ではないがおそらく次のように考えることができた。即ち、CrN等の窒化物を中間層として形成した場合には、このCrNはCrとNが強固に結合した化学量論的な窒化物であるために、5分程度の酸化性ガス雰囲気への暴露では十分に必要な酸化皮膜が成長できず、こうした影響によってその上に成長させたアルミナが十分に α 型結晶構造を主体とするものにならなかったものと考えられる。これに対して、上記(a)～(c)の様な中間層では、いずれも化学量論組成の窒化物に比べると化学的には不安定であり、その結果として酸化工程における酸化皮膜形成がより速やかに進行するものと考えられる。

【0021】

本発明では、上記(a)～(c)の少なくともいずれかの中間層を形成することが重要な要件となるのであるが、各中間層の具体的な形態について説明する。

【0022】

上記(a)の中間層は、純金属または合金からなる皮膜であり、その種類については酸化物が形成できれば特に限定するものではないが、容易に酸化物を形成するという観点からして、以下のような金属材料が好ましい。

【0023】

次工程の α アルミナ形成を容易にするためには、中間層としては、コランダム構造を有する酸化物を形成する皮膜であることが好ましく、こうしたことからAl, Cr, Fe若しくはこれら相互間の合金、或はこれらの金属を主成分とする合金からなる皮膜が好ましいものとして挙げられる。また、次工程の α アルミナ形成を容易にするという観点からすれば、酸化物生成の標準自由エネルギーがアルミニウムより大きい金属を選択することも有効であり、こうした金属としてはTiが好適なものとして挙げられる。

【0024】

尚、本発明で用いる基材としては、後述する様に様々なものが適用でき、この基材はその表面に下地皮膜を形成したものも含む趣旨であるが、こうした下地皮膜の形成と中間層の形成を同一装置内で行う場合には、前記下地皮膜を形成する金属材料(例えば、TiNを形成するならばTi)を中間層に用いることは、成膜装置の構成を単純にする上で有効な手法である。

【0025】

但し、中間層として純金属を用いる場合には、その厚みを比較的厚く形成すると、純金属膜は硬度が低く、強度が弱く、摺動特性が悪いと言う弱点があるため、場合によっては形成した純金属膜部が被覆部材全体の特性に影響を与えることがある。このような場合には、純金属中間層に変えて或はこれと組み合わせて上記(b)や(c)の皮膜を中間層として用いることも有用である。

【0026】

上記(b)の皮膜は金属を主体とするものであるが、窒素等が固溶していることによって、中間層としての強度は著しく向上している。しかも、皮膜としての耐酸化性はそれほど向上していないので、酸化処理工程では容易に酸化される。このとき固溶させる元素としては、窒素が好ましいが、酸素、炭素、硼素或はこれらを混合させることもできる。また(b)の皮膜で主体となる金属の種類は、

上記 (a) の皮膜における純金属の種類と同じものが採用できる。

【0027】

上記 (c) の皮膜としては、例えば Cr_2N の様に、 CrN の様な完全な窒化物 (化学量論的組成の窒化物) に比べ窒素含有量の少ない化合物や、 Cr_2N と CrN の混合物等からなる皮膜、更には CrN 型の結晶構造であっても化学量論的に窒素が少ない化合物からなる皮膜等が挙げられる。例えば、 Cr_2N 皮膜の耐酸化性は CrN に劣るため酸化されやすいが、皮膜としての強度自身は著しく向上したものとなる。化合物の種類としては窒化物が好ましいが、酸化物、炭化物、硼素物或はこれらの相互固溶体であっても効果がある。またこれらの化合物を形成する金属の種類についても、上記 (a) の皮膜における純金属の種類と同じものが採用できる。

【0028】

上記 (a) ~ (c) に示した中間層は、いずれか単独で形成してもその効果が発揮されるが、必要によって [例えば、純金属皮膜だけでは強度が低下する場合]、それらの1種または2種以上を組み合わせる形成することができる。

【0029】

中間層の膜厚 (2層以上の場合は合計の膜厚) は、少なくとも $0.005\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上とするのが良い。中間層の膜厚が $0.005\mu\text{m}$ 未満になると、酸化処理工程で形成される酸化物含有層の層厚が薄くなり過ぎ、本発明の効果が達成されにくくなる。しかし中間層の膜厚が厚過ぎると、切削工具等に適用したときに該中間層皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、中間層の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下に抑えるのがよい。

【0030】

尚、中間層として純金属皮膜 [上記 (a) の皮膜] を用いる場合には、相対的に強度に劣る部分となるので、その膜厚は $1\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また本発明に係る被覆部材を切削工具以外の用途で使用する場合には、中間層膜厚とアルミナ皮膜厚 (後述する) との関係については特に制約されないが、切削工具のように耐摩耗性および耐熱性が特に要求される用途で 사용되는場合には、

中間層の厚みはその上に形成されるアルミナ皮膜厚以下とすることが望ましい。

【0031】

上記中間層を形成する方法については、AIP（アークイオンプレーティング）法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の各種PVD法を適用すれば良い。例えば、上記（a）の皮膜を形成する場合は、特に反応性のガスを導入すること無く成膜し、上記（b）若しくは（c）の皮膜を形成する場合は、それぞれのプロセスに応じて適当な反応ガスを導入する様にすれば良い。

【0032】

例えば、PVD法を適用して、上記（b）皮膜／（a）皮膜の2層構造（積層構造）の中間層を形成する場合には、（b）皮膜を形成するときに反応性ガスとして窒素等を導入しながら成膜し、次いでその上に（a）皮膜を形成するときには、反応性ガスの導入を中止することによって、同一装置内で積層構造の中間層を形成することができる。また、（b）皮膜と（a）皮膜の間を傾斜的な組成にする場合には、（b）皮膜を形成する初期の段階で反応性ガスを導入しながら成膜した後、反応性ガスの導入量を徐々に減少させることによって、傾斜的な組成を有しながら（a）の皮膜（即ち、金属膜）にすることができる。

【0033】

本発明では、前記中間層を形成した後、中間層の表面を酸化（酸化処理工程）して酸化物含有層を形成するものである。この酸化処理工程は、効率良く酸化するという観点から、次の工程で成膜するアルミナ膜を形成する装置（真空チャンバ）内で行うことが望ましく、酸化性ガスの雰囲気下で基板温度を高めて行う熱酸化が好ましい方法である。このときの酸化性ガス雰囲気としては、例えば酸素、オゾン、 H_2O_2 等の酸化性ガスを含有する雰囲気が挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

【0034】

また前記酸化は、基材温度を650～800℃に保持して熱酸化を行うことが望ましい。基材温度が低過ぎると十分に酸化が行われないからであり、好ましくは700℃以上に高めて行うのが良い。基材温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基材温度の上限は、本発明の目的に照らして1000℃未満に抑えるこ

とが必要である。本発明では、800℃以下でも後述する α 型主体アルミナ膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。

【0035】

本発明では、上記酸化処理のその他の条件について格別の制限はなく、具体的な酸化方法として、上記熱酸化の他、例えば酸素、オゾン、 H_2O_2 等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。

【0036】

上記のような酸化物含有層を形成すれば、その表面に α 型結晶構造主体のアルミナの皮膜を確実に形成することができるのである。尚、この α 型結晶構造が70%以上のものが優れた耐熱性を発揮するので好ましく、より好ましくは α 型結晶構造が90%以上のものであり、最も好ましくは α 結晶構造が100%のものである。

【0037】

α 型主体アルミナ膜の膜厚は、0.1～20 μm とすることが望ましい。該アルミナ膜の優れた耐熱性を持続させるには、0.1 μm 以上確保することが有効だからであり、好ましくは1 μm 以上である。しかし α 型主体アルミナ膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好ましくない。従って、前記膜厚は20 μm 以下とするのがよく、より好ましくは10 μm 以下、更に好ましくは5 μm 以下である。

【0038】

本発明では α 型結晶構造主体アルミナ皮膜の形成手段は特に限定されないが、CVD法では1000℃以上の高温で行う必要があるので好ましくなく、比較的低温域で成膜することのできるPVD法を採用することが望ましい。こうしたPVDのうち、スパッタリング法特に反応性スパッタリング法では、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜が実現できるので好適である。またアルミナ皮膜を形成するときの温度は特に限定されないが、前工程の酸化処理からの連続性を考慮すると、酸化処理工程のときと同レベルであることが好ましく、650～800℃が好適である。またこの温度範囲では、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されやすくなる上でも好ましい。

【0039】

上記のようにして α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を基材表面に形成することによって、基材上に、中間層、酸化物含有層および α アルミナ皮膜が順次形成されたアルミナ皮膜被覆部材が実現でき、こうした部材は、耐摩耗性および耐熱性に優れたものとなり、切削工具等の素材として有用である。

【0040】

またこうした部材を製造するに当たっては、前記中間層、酸化物含有層および α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の各形成工程を、同一装置内で行うことが生産性向上の観点から好ましい。また、基材上に下地皮膜を形成した上に、中間層、酸化物含有層および α 型結晶構造主体アルミナ皮膜を形成する場合には、これら一連の積層皮膜の形成工程全てを、同一装置内で行うことが好ましい。

【0041】

具体的には、例えばAIP蒸発源、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ加熱機構、基板回転機構等を備える成膜装置（後記図1参照）に、例えば超硬合金製基板を設置し、まずAIP法を採用してTiAlN等の硬質皮膜を形成した後、Crによる成膜処理（中間層形成）を実施し、前述した様な酸素、オゾン、 H_2O_2 等の酸化性ガス雰囲気中で該中間層表面を熱酸化させ、その後、反応性スパッタリング法を採用して α 型結晶構造主体のアルミナ膜を形成することが挙げられる。

【0042】

尚、本発明で用いる基材については、高速度鋼等の鋼系材料、超硬合金やサーメット、或は立方晶窒化硼素（cBN）やセラミックスを含有する焼結体、或は結晶ダイヤモンド等の硬質材料や、電子部材向けにはSiをはじめ各種基材を用いることが出来る。またこうした基材表面には、中間層の下地皮膜を予め形成しておいてもよく、こうした下地皮膜の有無、その種類、単層、多層の種別等に関わらず、本発明に適用できるものである。

【0043】

基材表面に予め形成することのある皮膜としては、周期律表の4a, 5a, 6a族の金属、Cu, Al, Si、Yの中の1種類以上の金属元素とC, N, B,

Oの内の1種類以上の元素の化合物、相互固溶体の中から選ばれた1種類以上の単相または多層硬質皮膜等が挙げられる。その中でも、TiN、TiC、TiCN、TiAlN、CrN、CrAlNおよびTiAlCrNの単相または多層構造の硬質皮膜が表面に形成されてものを用いるのが良い。また、気相成長させたダイヤモンド、cBN等も好ましい下地皮膜である。

【0044】

また、下地皮膜の膜厚は、硬質皮膜として期待される耐摩耗性を十分に発揮させるため、 $0.5\mu\text{m}$ 以上とするのがよく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。しかし下地皮膜の膜厚が厚すぎると、切削時に該下地皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、硬質皮膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下に抑えるのがよい。

【0045】

また、別の種類の下地皮膜としては、酸化物セラミックス（例えばYttrium Stabilized Zirconia）等のいわゆるサーマルバリアコーティングを用いることも出来る。この場合は、特に膜厚に制約は無い。

【0046】

上記下地皮膜の形成方法は特に限定されないが、耐摩耗性の良好な硬質皮膜を形成するには、PVD法で形成することが好ましく、該PVD法としてAIP法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。また、PVD法で下地皮膜を形成する方法を採用すれば、下地皮膜の形成と α 型主体アルミナ膜の形成を同一装置内で成膜を行うことができる可能性もあるので、生産性向上の観点からも好ましい。

【0047】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0048】

まず超硬合金製基材上に、下記(1)～(5)の各種中間層を予め形成したものを準備した。

- (1) Cr 金属膜：膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ (AIP 法で形成)
- (2) Ti 金属膜：膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ (AIP 法で形成)
- (3) TiAl 膜：膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ (Ti:Al=50:50、スパッタリング法によって形成)
- (4) Fe 膜 (Cr、Ni も含有)：膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ (SUS304 ターゲットを用いてスパッタリング法によって成膜)
- (5) CrN_x 膜：膜厚 $3 \mu\text{m}$ (AIP 法によって、窒素圧力：0.13、0.27、0.65、1.3、2.7 (Pa) でクロムを蒸発させて形成)

尚、上記(5)のクロム・窒素皮膜に関しては、XPS (X線光電子分光法) による組成分析と XRD (X線回折) による結晶組織分析を実施した。その結果を、下記表1に示す。表1に示したもののうち、2.7 Pa の圧力で成膜した CrN 膜は化学量論組成に近いものとなり (CrN_x における x が 0.96)、従来技術に相当するものである。

【0049】

【表1】

成膜圧力(Pa)	組成	結晶組織
0.13	Cr:N=1:0.31	Cr+Cr ₂ N
0.27	Cr:N=1:0.59	Cr ₂ N
0.65	Cr:N=1:0.75	Cr ₂ N+CrN
1.3	Cr:N=1:0.85	CrN
2.7	Cr:N=1:0.96	CrN

【0050】

次に、図1に示すPVD装置 (真空成膜装置) を用いて本発明の皮膜形成を行った。即ち、試料 (基材) 2 を装置1内の遊星回転治具4にセットし、装置1内がほぼ真空状態となるまで排気した後、装置内部の側面と中央に配置したヒータ5で試料を750℃まで加熱した。試料が750℃になった時点で、装置1内に

酸素ガスを流量 300 s c c m、圧力約 0.75 P a で導入し、5 分間表面の酸化処理を行った。尚、図 1 中 7 は、A I P 法によって中間層を形成するときの A I P 用蒸発源を示している。

【0051】

次に、2 台のアルミターゲットを装着したスパッタリングカソード 6 を、アルゴンと酸素の雰囲気中で、約 2.5 k W のパルス D C 電力を投入してスパッタを行い、前記酸化温度とほぼ同じ温度条件 (750℃) で、酸化アルミ (アルミナ) の形成を行った。アルミナの形成にあたっては、放電電圧制御とプラズマ発光分光を利用して、放電状態をいわゆる遷移モードに保ち、約 2 μ m のアルミナ皮膜を形成した。尚、これらの皮膜形成では、前記図 1 に示した回転テーブル 3 を回転 (公転) させるとともに、その上に設置した遊星回転治具 4 も回転させながら行った。

【0052】

処理完了後の各サンプルについては、薄膜 X 線回折により分析を行い、その結晶組織の特定を行った。その結果を、下記表 2 に示すが、本発明で規定する要件を満足する条件で成膜したもの (N o. 1 ~ 8) では、良好な結晶組織 (即ち、 α 型結晶構造を主体とする組織) を有するアルミナ皮膜が形成できていることが分かる。

【0053】

【表 2】

No.	中間層	結晶組織
1	Cr金属膜(0.1 μ m)	α
2	Ti金属膜(0.1 μ m)	α
3	TiAl合金膜(0.1 μ m)	α +微量 γ
4	Fe系金属膜	α +微量 γ
5	CrN _{0.31}	α
6	CrN _{0.59}	α
7	CrN _{0.75}	α
8	CrN _{0.85}	α +微量 γ
9	CrN _{0.96}	α + γ

【0054】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、特定の格子定数構造を有する酸化物を形成する金属元素に中間層を限定することなく、且つ比較的低温で短時間に酸化工程を行うことが可能な、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜の製造が実現できた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上面図）である。

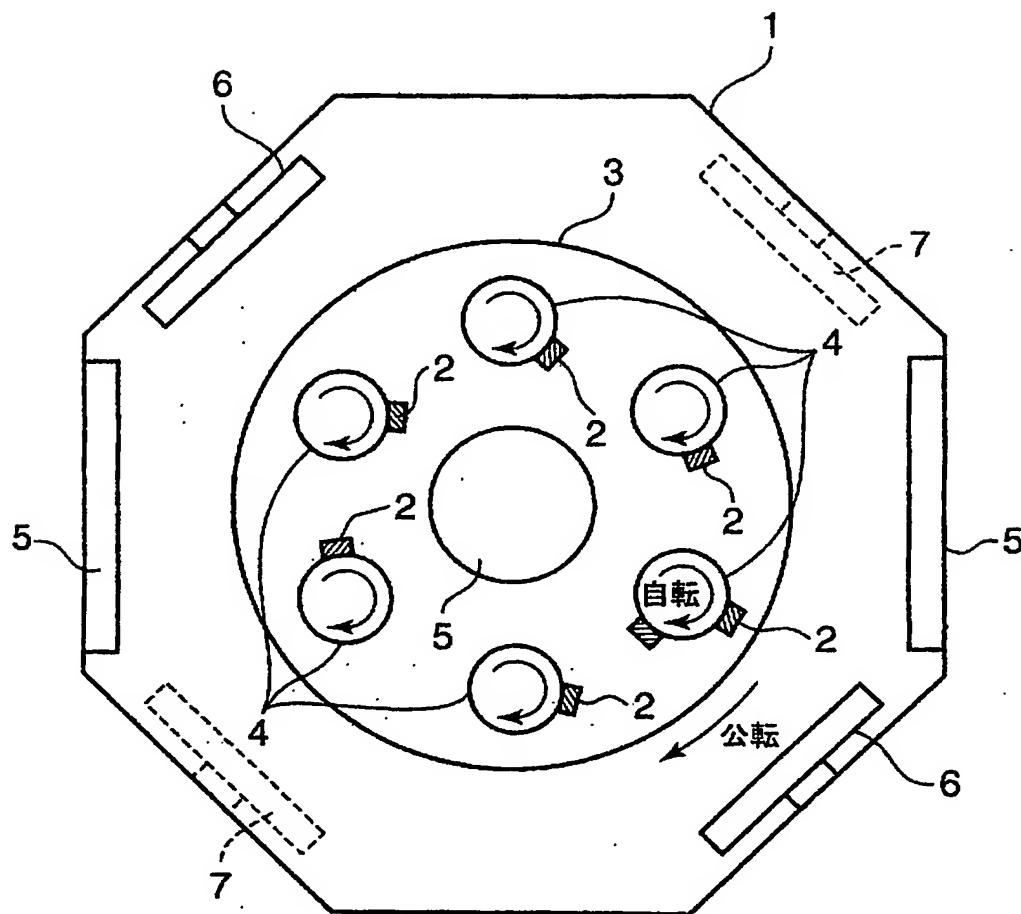
【符号の説明】

- 1 装置
- 2 試料（基板）
- 3 回転テーブル
- 4 遊星回転治具
- 5 ヒータ
- 6 スパッタリングカソード
- 7 AIP用蒸発源

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特定の格子定数構造を有する酸化物を形成する金属元素に中間層を限定することなく、且つ比較的低温で短時間に酸化工程を行うことが可能な、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造するための有用な方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、基材上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を製造する方法であって、アルミナの成膜工程前に下記(a)～(c)の少なくともいずれかの皮膜を形成した後、その表面を酸化処理し、その後にアルミナ皮膜を形成する。

- (a) 純金属または合金からなる皮膜
- (b) 窒素、酸素、炭素若しくは硼素を固溶する金属主体の皮膜
- (c) 化学量論的組成に対して不十分な窒素、酸素、炭素若しくは硼素を含む金属窒化物、酸化物、炭化物若しくは硼化物からなる皮膜

特願 2003-125550

出願人履歴情報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所